

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/US05/001999

International filing date: 21 January 2005 (21.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 102004002982.2  
Filing date: 21 January 2004 (21.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 13 June 2005 (13.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/US05/01999



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 10 2004 002 982.2

**Anmeldetag:** 21. Januar 2004

**Anmelder/Inhaber:** Enthone Inc., West Haven, Conn./US

**Bezeichnung:** Verfahren zur Abscheidung von zinnhaltigen Schichten auf metallischen Substraten

**IPC:** C 23 C, C 25 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 11. März 2005  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident

Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "W. Wallner".

Wallner

## PATENTANWÄLTE

Enthone Inc.  
350 Frontage Road  
West Haven  
CT 06516, USA

DIPL.-ING. WOLFRAM WATZKE (- 1999)  
DIPL.-ING. HEINZ J. RING \*\*  
DIPL.-ING. MICHAEL RAUSCH \*\*  
DIPL.-ING. STEFAN BRINKMANN \*

PATENTANWÄLTE\*  
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS\*

Uns. Zeichen 03-1322

Our ref.

Ihr Zeichen

Your ref.

Datum 20. Januar 2004

Verfahren zur Abscheidung von zinnhaltigen Schichten auf metallischen Substraten.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung von zinnhaltigen Schichten auf zuvor mit wenigstens einer fremdmetallhaltigen Schicht beschichteten metallischen Substraten und nach diesem Verfahren abgeschiedene zinnhaltige Schichten. Verfahren zur Abscheidung von zinnhaltigen Schichten sind aus dem Stand der Technik bekannt und sowohl auf Basis von sauren als auch alkalischen Elektrolyten in der Praxis vielfach eingesetzt. Im Fall der stromlosen Zinnabscheidung werden im Ionenaustausch-Verfahren vornehmlich Kupfer und Kupferlegierungen verzinn, beispielsweise Rohre, Rohrabschnitte und Armaturen für die Durchführung von Kalt- und Heißwasser, Batteriestifte, Verbindungsstücke im Sanitärbereich sowie Leiterrahmen und Leiterplatten. Als Zinnquelle für den Elektrolyten wird insbesondere zweiwertiges Zinnsalz, wie beispielsweise Zinnchlorid, Zinnsulfat, Zinntetrafluoroborat oder Zinnmethansulfonat verwendet. Metallische Substrate im Sinne der Erfindung können z.B. kupfer-, kupferlegierungs- oder eisenhaltige Schichten oder Substrate sein.

Elektrolytische Verfahren zur Abscheidung von Zinn oder Zinnlegierungen sind z. B. aus EP 0 379 948 B1 bekannt. Darüber hinaus offenbaren DE 1 260 262 sowie US-A-2 525 942 und US 4 582 576 Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Zinn oder Zinnlegierungen.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Abscheidung von Zinn oder Zinnlegierungen haben gemeinsam, daß die so abgeschiedenen Zinnschichten nach thermischer Behandlung wie z. B. Löten oder Auslagerung an Luft bei

Telefon 0049(0)211 57 21 31  
Telefax 0049(0)211 58 82 25  
E-Mail info@stewari.de  
Internet www.stewari.de

ING BHF-Bank, Düsseldorf (BLZ 300 205 00) 40113 276  
Stadt-Sparkasse, Düsseldorf (BLZ 300 501 10) 10 090 769

Temperaturen über 150°C Verfärbung bis hin zur anthrazitfarbenen Oberfläche aufweisen. Meist geht mit dieser Verfärbung eine deutlich schlechtere Lötabilität einher, was die Herstellung von elektrischen Bauteilen, insbesondere solche, die verfahrensbedingt mehrfach gelötet werden müssen erschwert oder nicht möglich macht.

Unter der Berücksichtigung des Standes der Technik liegt der vorliegenden Erfindung somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Abscheidung von zinnhaltigen Schichten zur Verfügung zu stellen, mit welchem die temperaturbedingte Verfärbung der zinnhaltigen Schichten im wesentlichen verhindert wird und die Bereitstellung solcher zinnhaltiger Schichten an sich.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Abscheidung von zinnhaltigen Schichten auf zuvor mit wenigstens einer fremdmetallhaltigen Schicht beschichteten metallischen Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Abscheidung der fremdmetallhaltigen Schicht, Phosphor mitabgeschieden wird.

Fremdmetallhaltige Schichten werden, wie aus DE 199 54 613 bekannt, als Diffusionssperren auf Grundmaterialien wie z.B. Eisen, Kupfer oder dessen Legierungen aufgebracht, um eine Diffusion von Kupfer bzw. Bestandteilen aus den Grundmaterialien oder Schichten zugesetzten Additiven in die zinnhaltigen Schichten zu verhindern. Geeignete Fremdmetalle für solche Diffusionssperren sind z.B. Zinn, Silber, Bismut, Nickel, Titan, Zirkonium, Eisen, Indium oder deren Legierungen. Die Abscheidung solcher Schichten kann stromlos oder elektrolytisch geschehen.

Überraschenderweise zeigte sich, daß bei der Mitabscheidung von Phosphor schon unter 0,1 Gew.-% bezogen auf die fremdmetallhaltige Schicht eine temperaturbedingte Verfärbung der zinnhaltigen Schichten verhindert werden konnte.

Beispiel 1 sollen das erfindungsgemäße Verfahren exemplarisch darstellen, ohne daß sich die Erfindung jedoch auf die Beispiele beschränken läßt. Beispiel 2 beschreibt das bisher aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren.

### **Beispiel 1**

Ein zu verzinnendes Substrat, wie z. B. Konnektoren oder andere Kontakte in der Elektroindustrie, wird im üblichen Behandlungsprozeß zur Aufbringung eines Zinnüberzugs in einem ersten Arbeitsschritt mit einem handelsüblichen Nickelelektrolyten wie z. B. Sulfamex MLS der Firma Enthone behandelt, wobei diesem 0,1 g/l phosphorige Säure ( $H_3PO_3$ ) zugegeben wird, um eine Diffusionssperre auf der Kupfer- oder Kupferlegierungsschicht abzuscheiden. Das so behandelte Substrat wird im weiteren Verfahrensschritt mit handelsüblichen Zinnelektrolyten wie z.B. Stannostar HMB, Stannostar GMB oder Stannostar HMM der Firma Enthone verzinnt.

Die bei Lötversuchen beobachtete Farbveränderung beschränkt sich auf die von dem beim Löten verursachten Aufschmelzen und Wiedererstarren der Zinnschicht ohnehin verursachten Optik. Die Lötfähigkeit bleibt voll erhalten.

Der Phosphoreinbau in den abgeschiedenen Schichten liegt gemäß EDX-Analyse unter 4,0 Gew.-%.

### **Beispiel 2**

Verfahrensweise wie bei Beispiel 1, jedoch wurde bei der Ausbildung der Diffusionssperre auf den Zusatz von phosphoriger Säure verzichtet.

Lötversuche zeigten Verfärbungen ins Bräunliche bis Anthrazitfarbene. Bei Mattzinnelektrolyten (Stannostar HMM) zeigten sich Verfärbungen mit einer graublauen Farbe. Alle Vergleichssubstrate ohne Phosphoreinbau in der Diffusionssperre zeigten deutlich schlechtere Lötfähigkeiten der Oberflächen.



Patentansprüche

1. Verfahren zur Abscheidung von zinnhaltigen Schichten auf zuvor mit wenigstens einer fremdmetallhaltigen Schicht beschichteten metallischen Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Abscheidung der fremdmetallhaltigen Schicht, Phosphor mitabgeschieden wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an mitabgeschiedenem Phosphor in der fremdmetallhaltigen Schicht kleiner 4,0 Gew.-% ist.
3. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Fremdmetall in der fremdmetallhaltigen Schicht mindestens ein Metall der Gruppe bestehend aus Zinn, Silber, Bismut, Nickel, Titan, Zirkonium, Eisen, Indium und deren Legierungen verwendet wird.
4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die fremdmetallhaltige Schicht stromlos abgeschieden wird.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die fremdmetallhaltige Schicht elektrolytisch abgeschieden wird.
6. Zinnhaltige Schichten auf zuvor mit wenigstens einer fremdmetallhaltigen Schicht beschichteten metallischen Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß die fremdmetallhaltige Schicht Phosphor aufweist.
7. Zinnhaltige Schichten gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Phosphorgehalt in der fremdmetallhaltigen Schicht kleiner 4,0 Gew.-% ist.
8. Zinnhaltige Schichten gemäß einem der Ansprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Fremdmetall in der fremdmetallhaltigen Schicht mindestens ein Metall der Gruppe bestehend aus Zinn, Silber, Bismut, Nickel, Titan, Zirkonium, Eisen, Indium und deren Legierungen ist.

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung von zinnhaltigen Schichten auf mit wenigstens einer fremdmetallhaltigen Schicht beschichteten metallischen Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Abscheidung der fremdmetallhaltigen Schicht, auf die die zinnhaltige Schicht aufgebracht wird, der Gehalt des Phosphors in der fremdmetallhaltigen Schicht kleiner 4,0 Gew.-% ist. Darüber hinaus betrifft die Erfindung nach diesem Verfahren abgeschiedene zinnhaltige Schichten.

RS/AR/sn